



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer :

**0 011 184
B1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag der Patentschrift :
11.05.83

(51) Int. Cl.³ : C 08 F 4/52, C 08 F 36/04

(21) Anmeldenummer : 79104244.3

(22) Anmeldetag : 31.10.79

(54) Katalysator, dessen Herstellung und Verwendung zur Lösungspolymerisation von konjugierten Dienen.

(30) Priorität : 11.11.78 DE 2848984

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung :
28.05.80 Patentblatt 80/11

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung : 11.05.83 Patentblatt 83/19

(84) Benannte Vertragsstaaten :
BE DE FR GB IT NL

(56) Entgegenhaltungen :
EP A 0 007 027
DE A 1 812 935
DE B 1 302 264

(73) Patentinhaber : BAYER AG
Zentralbereich Patente, Marken und Lizenzen
D-5090 Leverkusen 1, Bayerwerk (DE)

(72) Erfinder : Sylvester, Gerd, Dr.
Im Buchenhain 1
D-5090 Leverkusen 1 (DE)
Erfinder : Witte, Josef, Dr.
Haferkamp 10
D-5000 Köln 80 (DE)
Erfinder : Marwede, Günter, Dr.
Am Portzenacker 24
D-5000 Köln 80 (DE)

EP 0 011 184 B1

Anmerkung : Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Jouve, 18, rue St-Denis, 75001 Paris, France

Katalysator, dessen Herstellung und Verwendung zur Lösungspolymerisation von konjugierten Dienen

Die Erfindung betrifft einen neuen homogenen Katalysator, dessen Herstellung sowie seine Verwendung zur Polymerisation von konjugierten Dienen in Lösung zu Polymerisaten mit guter Konfektionsklebrigkeit.

Polybutadien mit einem hohen Anteil an cis-1,4-Einheiten wird bereits seit längerer Zeit in großtechnischem Maßstab produziert und für die Herstellung von Reifen und anderen Gummiwaren verwendet. Die dabei eingesetzten metallorganischen Mischkatalysatoren enthalten als Übergangsmetallkomponente Titan-, Kobalt- oder Nickelverbindungen. Gegenüber Naturkautschuk besitzt das mit diesen Katalysatoren hergestellte Polybutadien u. a. den Nachteil einer geringen Konfektionsklebrigkeit.

Es sind zwar Katalysatoren zur Herstellung von Polybutadien mit einer verbesserten Konfektionsklebrigkeit bekannt, doch weisen diese andere gravierende Nachteile auf, die eine technische Anwendung verhindert haben.

So wird z. B. in einer Veröffentlichung, erschienen in « Kautschuk und Gummi, Kunststoffe », 22. Jahrgang, Nr. 6/1969, Seite 293 ff., ein Katalysator beschrieben, mittels dessen Polybutadien hergestellt werden kann, welches eine gute Konfektionsklebrigkeit besitzt. Das dort beschriebene Katalysatorsystem besteht aus

1. einem Aluminiumalkyl oder Alkylaluminiumhydrid,
2. Cerocet und
3. einer Halogenidverbindung.

Die verwendete Cer-Verbindung hat den Nachteil, daß sie in den zur Herstellung des Katalysators und zur Polymerisation von Butadien geeigneten Lösungsmitteln sehr wenig löslich ist. Ebenso bildet der fertige Katalysator keine homogene Lösung. Es ist daher schwierig, sowohl die Cer-Verbindung als auch den daraus hergestellten Katalysator in einem technischen Verfahren präzise zu dosieren, was für die gleichmäßige Reaktionsführung und gleichbleibende Produkteigenschaften von großer Bedeutung ist. Außerdem neigen heterogene Katalysatoren bei der Lösungspolymerisation von Dienen in starkem Maße zu unerwünschter Gelbildung, die zur Verkrustung von Reaktionsgefäßen und Rührern sowie zum Verstopfen von Rohrleitungen führen kann, so daß der Produktionsprozeß in einer technischen Anlage erheblich gestört werden würde.

In der gleichen Publikation wird auf Seite 297, 2. Spalte, 3. Zeile erwähnt, daß wahrscheinlich auch andere Metalle der Seltenen Erden Katalysatoren mit ähnlichen Eigenschaften bilden.

Die Verwendung von Verbindungen der Seltenen Erden als Bestandteil von metallorganischen Mischkatalysatoren für Polymerisationsreaktionen ist tatsächlich seit langem bekannt. So wird z. B. in der US-Patentschrift 3 118 864 u. a. ein Katalysator für die Polymerisation von Butadien, Isopren oder Chloropren beansprucht, der durch Reaktion von einem Ester oder Halogenid des Cers mit einer metallorganischen Verbindung, die wenigstens eine Metall-Kohlenstoffbindung besitzt, gebildet wird.

Ein anderer Katalysator, der für die stereospezifische Polymerisation von Dienen geeignet ist, wird in der Deutschen Auslegeschrift 1 302 264 beschrieben. Er besteht aus

- a) einem Chelatohalogenid eines Metalls der Gruppe IIIB des Periodensystems der Elemente und
- b) einem Aluminiumtrialkyl oder Alkylaluminiumhydrid.

Erwähnt werden in dieser Patentschrift auch solche Katalysatoren, die aus

- a) einem löslichen Chelat eines Metalls der Gruppe IIIB,
- b) einem Alkylaluminiumhalogenid und
- c) einem Aluminiumtrialkyl oder Alkylaluminiumhydrid hergestellt werden.

Alle dort beschriebenen Katalysatoren besitzen ebenfalls die bereits geschilderten Nachteile: sie enthalten Feststoffe, die sowohl im Monomeren als auch in solchen Lösungsmitteln, die für eine Polymerisation von Dienen geeignet sind, nicht gelöst werden.

In dieser Schrift wird daher auch darauf hingewiesen (Spalte 7, Zeilen 16 bis 20), daß bei der Polymerisation in organischen Lösungsmitteln das Polymere « in gequollenem, zusammengeballten Zustand » anfällt.

Derartige Produkte besitzen keine guten kautschuktechnologischen Eigenschaften, so daß mit diesen Katalysatoren die Polymerisation in Masse bevorzugt wird. Für ein großtechnisches Verfahren ist jedoch die Verwendung eines inerten Lösungsmittels erwünscht, damit die bei der Polymerisation freiwerdende Wärme besser abgeführt werden kann.

Weiterhin beschreibt die EP-A1-7 027 einen Katalysator, der zur Polymerisation von konjugierten Dienen eingesetzt werden kann, und dessen Komponenten bestehen aus einem Carboxylat der Seltenen Erden, einem Aluminiumalkyl und einer Lewis-Säure. Allerdings ist dessen Komponente A ein Umsetzungsprodukt eines Carboxylat der Seltenen Erden der unten beschriebenen Formel 1, wobei die

Summe aller C-Atome in den Substituenten 6 bis 19 beträgt, mit einer Teilmenge von Aluminiumtrialkyl.

Eine Aufgabe der Erfindung besteht daher darin, einen Katalysator für die Polymerisation von Butadien bereitzustellen, der in dem verwendeten Lösungsmittel völlig löslich ist, und durch den Polybutadien mit guten kautschuktechnologischen Eigenschaften, insbesondere hoher Konfektions-

5 klebrigkeit, hergestellt werden kann.

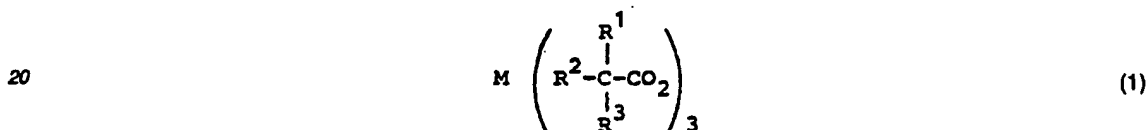
Eine weitere der Erfindung zugrundeliegende Aufgabe besteht darin, daß sämtliche der Polymerisationslösung zugefügten Katalysatorkomponenten in einem inerten Lösungsmittel lösbar sein müssen.

Eine weitere Aufgabe der Erfindung besteht darin, daß der verwendete Katalysator bereits in geringen Mengen eine sehr hohe Aktivität für die Polymerisation von Butadien besitzen sollte.

10 Es wurden nun bestimmte, für die Polymerisation von Butadien geeignete Katalysatoren gefunden, die die beschriebenen Nachteile nicht aufweisen und die der Erfindung zugrunde liegenden Aufgaben lösen.

Ein Gegenstand der Erfindung ist somit ein Katalysator bestehend aus

15 A) einem Carboxylat der Seltenen Erden der Formel



25 B) einem Aluminiumtrialkyl AlR_3^4 und/oder R_2^4 ACH
C) einer weiteren Lewissäure,

wobei

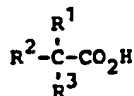
30 M ein dreiwertiges Element der Seltenen Erden mit den Ordnungszahlen 57 bis 71,
 R^1 , R^2 und R^3 gleich oder verschieden, Alkylreste mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, wobei die Summe der Kohlenstoffatome von R^1 , R^2 und R^3 6 bis 20 C-Atome darstellt, und

R^4 einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen bedeuten, mit der Ausnahme eines Katalysators, der ein Umsetzungsprodukt der Komponente A der Formel 1, wobei die

35 Summe aller C-Atome in den Substituenten 6 bis 19 beträgt, mit einer Teilmenge der Komponente B enthält, wenn B die Bedeutung Aluminiumtrialkyl hat.

Die Verbindungen A, zusammengesetzt aus dreiwertigen Kationen der Seltenen Erden und dem Säurerest von tertiären Carbonsäuren der Formel

40



45

sind in Kohlenwasserstoffen gut löslich.

Dieser Befund ist überraschend, da andere Carboxylate der Seltenen Erden, z. B. die Acetate, Propionate, Hexancarboxylate, Triäthylacetate, 2-Methylhexancarboxylate, 2-Äthylhexancarboxylate,

50 Palmitrate, Stearate, Benzoate und Phenylacetate, in unpolaren organischen Solventien nur sehr wenig löslich sind.

In der Komponente A bedeutet M ein dreiwertiges Element der Seltenen Erden mit den im Periodensystem gekennzeichneten Ordnungszahlen 57 bis 71. Bevorzugt werden solche Verbindungen, in denen M Lanthan, Cer, Praseodym oder Neodym bzw. ein Gemisch von Elementen der Seltenen Erden,

55 welches mindestens eines der Elemente Lanthan, Cer, Praseodym oder Neodym zu wenigstens 10 Gew. % enthält, bedeutet.

Besonders bevorzugt werden Verbindungen, in denen M Lanthan oder Neodym bzw. ein Gemisch von Seltenen Erden, welches Lanthan oder Neodym zu mindestens 30 Gew. % enthält, bedeutet.

R^1 , R^2 und R^3 stehen für je einen Alkylrest mit 1 bis 10 C-Atomen, wobei die Summe aller C-Atome in

60 den Substituenten 6 bis 20, bevorzugt 7 bis 14 C-Atomen beträgt. Als Beispiel für Säuren, aus denen sich der Carboxylrest $R^1R^2R^3CCO_2^-$ ableitet, seien folgende Carbonsäuren genannt:

2-Methyl-2-äthyl-pentansäure

2,2-Diäthyl-pentansäure

2,2-Dimethyl-hexansäure

65 2-Methyl-2-äthyl-hexansäure

- 2,2-Diäthyl-hexansäure
 2-Äthyl-2-propyl-hexansäure
 2-Äthyl-2-butyl-heptansäure
 2,2-Diäthyl-heptansäure
 5 2,2-Diäthyl-octansäure
 2-Methyl-2-butyl-octansäure

Als Carboxylate der Komponente A geeignet sind auch Gemische obiger Carbonsäuren.
 Beispiele für geeignete Carboxylate der Seltenen Erden sind :

- 10 Lanthan-tris-(2,2-diäthyl-hexanoat)
 Praseodym-tris(2,2-diäthyl-hexanoat)
 Neodym-tris(2,2-diäthyl-hexanoat)
 Lanthan-tris(2,2-diäthyl-heptanoat)
 15 Praseodym-tris(2,2-diäthyl-heptanoat)
 Neodym-tris(2,2-diäthyl-heptanoat)
 Lanthanversaticat (Lanthansalz der Versatic-Säure, Handelsprodukt der Shell Chemie)
 Praseodymversaticat
 Neodymversaticat

- 20 Bei der Versaticsäure handelt es sich um ein Gemisch stark verzweigter Carbonsäuren mit 9-11 C-Atomen (Ullmann, Encyclopädie der technischen Chemie, Band 9, 4. Auflage, Seite 143, Kapitel 6.1.4.1., 2. Abschnitt).

- In den Formeln AlR_3^4 bzw. R_2^4AlH der Komponente B bedeutet R^4 einen geradkettigen oder

- 25 verzweigten Alkylrest mit 1 bis 10 C-Atomen.
 Beispiele für geeignete Aluminiumalkyle sind :

- Trimethylaluminium,
 Triäthylaluminium,
 30 Tri-n-propylaluminium,
 Triisopropylaluminium,
 Tri-n-butylaluminium,
 Triisobutylaluminium,
 Tripentylaluminium,
 35 Trihexylaluminium,
 Tricyclohexylaluminium,
 Trioctylaluminium,
 Diäthylaluminiumhydrid,
 Di-n-butylaluminiumhydrid,
 40 Di-iso-butylaluminiumhydrid.

Bevorzugt werden Triäthylaluminium, Triisobutylaluminium und Diisobutylaluminiumhydrid.
 Besonders bevorzugt wird Triäthylaluminium.

Als Komponente C werde n sogenannte Lewis-Säuren eingesetzt.

- 45 Beispielhaft seien die Organometallhalogenide erwähnt, in denen das Metallatom der Gruppe 3a) oder 4a) angehört sowie Halogenide der Elemente der 3a), 4a) und 5a) des Periodensystems, wie es im « Handbook of Chemistry and Physics », 45th Edition 1964-65 dargestellt ist :

- Methylaluminiumdibromid,
 50 Methylaluminiumdichlorid,
 Äthylaluminiumdibromid,
 Äthylaluminiumdichlorid,
 Butylaluminiumdibromid,
 Butylaluminiumdichlorid,
 55 Dimethylaluminiumbromid,
 Dimethylaluminiumchlorid,
 Diäthylaluminiumbromid,
 Diäthylaluminiumchlorid,
 Dibutylaluminiumbromid,
 60 Dibutylaluminiumchlorid,
 Methylaluminiumsesquibromid,
 Methylaluminiumsesquichlorid,
 Äthylaluminiumsesquibromid,
 Äthylaluminiumsesquichlorid,
 65 Dibutylzinndichlorid,

- Aluminiumtribromid,
Antimontrichlorid,
Antimonpentachlorid,
Phosphortrichlorid,
5 Phosphorpentachlorid,
Zinntetrachlorid.

Bevorzugt werden Diäthylaluminiumchlorid, Äthylaluminiumsesquichlorid, Äthylaluminiumdichlorid, Diäthylaluminiumbromid, Äthylaluminiumsesquibromid und Äthylaluminiumdibromid.

- 10 Als Komponente C können auch die Reaktionsprodukte von Alkylaluminiumverbindungen mit Halogenen, z. B. Triäthylaluminium und Brom eingesetzt werden.

Das Molverhältnis, in dem die Katalysatorkomponenten angewendet werden, kann in weiten Grenzen variiert werden.

- Das Molverhältnis der Komponente A zur Komponente B beträgt 1 : 1 bis 1 : 100, bevorzugt 1 : 3 bis 1 : 80 und besonders bevorzugt 1 : 3 bis 1 : 50. Das Molverhältnis der Komponente A zur Komponente C beträgt 1 : 0,4 bis 1 : 15, bevorzugt 1 : 0,5 bis 1 : 8.

- Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Herstellungsverfahren für den Katalysator. Dieser wird hergestellt, indem man die Lösungen der Komponenten A, B und C in beliebiger Reihenfolge unter Rühren in einem geeigneten inerten Lösungsmittel vermischt. Geeignete Lösungsmittel sind z. B. 20 aromatische, aliphatische und cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Toluol, Pentan, n-Hexan, iso-Hexan, Heptan und Cyclohexan sowie deren Gemische. Die Herstellung des Katalysators erfolgt z. B. unter Verwendung des Lösungsmittels, welches für die Polymerisation des konjugierten Diens eingesetzt wird. Die Temperatur, bei der die Herstellung des Katalysators erfolgt, kann in einem weiten Bereich schwanken. Er wird in der Regel von der Schmelz- bzw. Siedetemperatur des verwendeten 25 Lösungsmittels begrenzt. Geeignet sind z. B. Temperaturen zwischen - 30 und + 80 °C. Die Herstellung des Katalysators kann gesondert oder, bevorzugt, durch Zugabe und Mischen der Katalysatorkomponenten A, B und C zum Polymerisationsansatz erfolgen. Die Komponenten A und B oder B und C können auch vor Zugabe zum Polymerisationsansatz gemischt werden. Es ist dabei nicht wesentlich, ob das zu polymerisierende Dien vor oder nach den Katalysatorkomponenten zugefügt wird, oder ob das Dien 30 Zwischen der Zugabe von zwei Katalysatorkomponenten zugefügt wird. Geeignete Reihenfolgen bei der Herstellung des Katalysators durch Einmischen der Komponenten in den Polymerisationsansatz sind z. B. :

- 35 1. Lösungsmittel,
2. Dien,
3. Komponente A,
4. Komponente B,
5. Komponente C oder

- 40 1. Lösungsmittel,
2. Komponente A,
3. Komponente B,
4. Komponente C,
5. Dien oder

- 45 1. Lösungsmittel,
2. Komponente B,
3. Komponente C,
4. Komponente A,
50 5. Dien.

Die Katalysatorkomponenten A, B und C können auch gleichzeitig zum Lösungsmittel-Monomer-Gemisch gegeben werden.

- Der Katalysator besitzt eine hohe Aktivität, und es genügen daher sehr geringe Mengen, um eine 55 katalytische Wirkung zu erzielen. Auf 100 g Monomere werden im allgemeinen 0,01 bis 0,5 mmol des Katalysators, bezogen auf die Komponente A, eingesetzt.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung des erfindungsgemäßen Katalysators zur Lösungspolymerisation von konjugierten Dienen.

- Geeignete Diene sind z. B. Butadien, Isopren, Pentadien und 2,3-Dimethylbutadien. Der Katalysator 60 eignet sich sowohl für die Homopolymerisation als auch die Copolymerisation derartiger Diene.

Die Polymerisation der Diene wird in organischen Lösungsmitteln ausgeführt. Diese Lösungsmittel müssen inert gegenüber dem verwendeten Katalysatorsystem sein. Geeignet sind z. B. aromatische, aliphatische und cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Toluol, Pentan, n-Hexan, iso-Hexan, Heptan und Cyclohexan.

- 65 Die Polymerisation mit dem erfindungsgemäßen Katalysator kann sowohl kontinuierlich als auch

diskontinuierlich durchgeführt werden.

Die Polymerisation wird bei einer Temperatur zwischen - 20 und 150 °C, bevorzugt zwischen 0 und 120 °C, durchgeführt.

In einer üblichen Ausführungsform werden die Komponenten A, B und C einer Mischung von 100 Gew.-Teilen Lösungsmittel mit 5 bis 40 Gew.-Teilen, bevorzugt 8 bis 20 Gew.-Teilen Butadien zugesetzt. Die Polymerisation springt, erkennbar an der Wärmeentwicklung, sofort an. Bei einer Katalysatordosisierung von 0,06 mMol, bezogen auf die Komponente A und einer Temperatur von ca. 90 °C erreicht man nach 30 Minuten bis 5 Stunden Umsätze von mehr als 90 %.

Nach Erreichen des gewünschten Umsatzes wird der Katalysator durch Zusatz geringer Mengen beispielsweise an Wasser, Carbonsäuren oder Alkoholen deaktiviert.

Der Polymerlösung können vor der Aufarbeitung übliche Stabilisatoren in üblichen Mengen zugesetzt werden. Als Stabilisatoren werden z. B. sterisch gehinderte Phenole oder aromatische Amine wie z. B. 2,6-Di-tert.-butyl-4-methyl-phenol verwendet.

Die Isolierung der Polymeren erfolgt durch Eindampfen der Polymerlösung, durch Fällen mit einem Nichtlösungsmittel wie beispielsweise Methanol, Äthanol, Aceton oder, bevorzugt, durch Wasserdampfdestillation des Lösungsmittels. Die Trocknung erfolgt nach den üblichen Verfahren, z. B. im Trockenschrank oder in einem Schneckenrockner.

Das erfindungsgemäß hergestellte Polybutadien weist beispielsweise einen Anteil an cis 1,4-Doppelbindungen von 80 bis 99 % auf. Es zeigt gegenüber den bekannten Handelsprodukten deutlich verbesserte Konfektionsklebrigkeit. Bevorzugte Einsatzgebiete sind Autoreifen und technische Gummiartikel.

Die Erfindung wird anhand der folgenden Beispiele näher erläutert. Wenn nicht anders angegeben, beziehen sich die Prozentangaben auf Gewichtsprozent.

Beispiel 1

Ein mit N₂-gespültes Rührgefäß von 40 l Rauminhalt wurde bei 40 °C in folgender Weise beschickt :

1. 25 l Cyclohexan,
2. 2,6 kg Butadien,
3. 2,0 mMol Neodymversäure, gelöst in 50 ml Cyclohexan,
4. 80 mMol Triäthylaluminium, gelöst in 50 ml Cyclohexan,
- und
5. 2,0 mMol Äthylaluminiumsesquichlorid, gelöst in 50 ml Cyclohexan.

Der Reaktor war von einem Mantel umgeben, durch den Wasser mit einer Temperatur zwischen 15 und 90 °C geleitet werden konnte. Damit wurde der Polymerisationsansatz auf 75 °C aufgeheizt und bei dieser Temperatur belassen.

Nach 3 Stunden wurde die Reaktion durch Zugabe von Äthanol abgestoppt. Nach Zusatz von 0,3 % 2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol (bezogen auf festes Polymeres) als Stabilisator wurde das Polybutadien durch Entfernen des Cyclohexans mittels einer Wasserdampfdestillation gewonnen.

Das Polymere wurde bei 50 °C im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute betrug 98 %, bezogen auf das eingesetzte Monomere.

IR-Analyse : 1,4 cis = 95,3 % ; 1,4 trans = 4,1 % ; 1,2 = 0,6 %.

Beispiel 2

Ein Katalysator wurde in einem mit N₂-gespülten Rührgefäß von 40 l Rauminhalt bei 20 °C in folgender Weise hergestellt :

1. 25 l Cyclohexan,
2. 60 mMol Triäthylaluminium, gelöst in 100 ml Cyclohexan,
3. 2,4 mMol Äthylaluminiumsesquichlorid und
4. 2,0 mMol Neodymversäure, gelöst in 50 ml Cyclohexan.

Nach Zugabe der letzten Komponente wurde noch 10 Minuten gerührt. Der fertigen Katalysatorlösung wurden 2,6 kg Butadien zugefügt. Die Polymerisation wurde bei 70 °C durchgeführt. Nach 2 1/2 Stunden wurde die Reaktion durch Zugabe einer Lösung von 20 g Stearinsäure in 2 l Cyclohexan abgestoppt und der Ansatz wie in Beispiel 1 beschrieben aufgearbeitet.

Die Ausbeute betrug 96 %, bezogen auf das eingesetzte Monomere.

IR-Analyse : 1,4 cis = 96,3 % ; 1,4-trans = 3,1 % ; 1,2 = 0,6 %.

Das Polymere hatte folgende Eigenschaften :

Inhärente Viskosität : 3,63 dl/g

Mooney Viskosität (ML-4', 100°) : 41

Defohärte (80 °C) : 575 p
 Defoelastizität (80 °C) : 23 %.

- Das Polymere wurde auf der Walze gemischt und anschließend vulkanisiert. Die Mischung und das Vulkanisat wurden einer vergleichenden Prüfung mit einem handelsüblichen Polybutadien-Typ, erhalten mit einem Titan-Katalysator, unterzogen.
 Es wurde folgende Mischungsrezeptur verwendet :

	Polybutadien	100	Gew.-Teile
10	Ruß (N 330)	50	Gew.-Teile
	Aromatisches Öl	5	Gew.-Teile
	ZnO	3	Gew.-Teile
	Stearinsäure	1,5	Gew.-Teile
	N-Isopropyl-N'-phenyl-p-phenylendiamin	1,0	Gew.-Teile
15	Phenyl- α -naphthylamin	1,0	Gew.-Teile
	Benzothiazyl-2-sulphenmorpholid	1,0	Gew.-Teile
	Schwefel	1,5	Gew.-Teile

- Bei der Mischungsherstellung auf der Walze traten bei dem zum Vergleich herangezogenen Handelsprodukt, insbesondere bei Temperaturen über 40 °C, deutliche Mängel in der Verarbeitbarkeit auf.

- Dagegen war das erfindungsgemäß hergestellte Polybutadien auch bei Temperaturen bis 70 °C hervorragend verarbeitbar. Es bildete sofort ein glattes Walzfell, das weder Löcher noch Risse aufwies. Auch während und nach der Zugabe der Mischungskomponenten blieb das Fell glatt und geschlossen. Es trat kein Abheben von der Walze auf.

Im Gegensatz zu den bekannten Handelsprodukten zeichnet sich das mit dem erfindungsgemäßen Katalysator hergestellte Polybutadien durch eine hervorragende Konfektionsklebrigkeit aus.

Beispiel 3

- Zur Herstellung eines Katalysators wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit 1,78 ml einer Lösung von 0,08 mMol Neodymversäcat in Cyclohexan, 40 ml Cyclohexan und 2,4 ml einer 1 molaren Lösung von $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ in Cyclohexan gemischt und anschließend 0,6 ml einer 0,1 molaren Lösung von $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ in Cyclohexan zugegeben.
- Die Polymerisation wurde in einer Glasflasche von 500 ml Rauminhalt durchgeführt. In die mit N_2 -gespülte Flasche wurden 290 ml Cyclohexan unter gleichzeitigem Einleiten von Stickstoff eingefüllt. Danach wurde noch 2 Minuten lang Stickstoff in die Flüssigkeit eingeleitet. Die Flasche wurde, sodann mit einem Gummipfropfen und einem Kronenkorken aus Metall, der Bohrungen für das Einführen von Injektionsnadeln besaß, luftdicht verschlossen.
- Aus einem Butadien enthaltenden Zylinder wurden mittels Injektionsnadel 25 g flüssiges Monomeres in die Flasche eingefüllt. Durch eine Spritze, die mit einer Injektionsnadel versehen war, wurden 14 ml der Katalysatorlösung zugefügt. Die Flasche wurde 2 Stunden in ein Heizbad von 60 °C gestellt. Danach wurde die Flasche entkorkt und das Polymere mit 0,5 l Äthanol, dem eine geringe Menge eines Antioxidationsmittel zugefügt wurde, ausgefällt.
- Das koagulierte Polybutadien wurde im Vakuum bei 50 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die Ausbeute betrug 22 g (88 %).

Beispiel 4

- Entsprechend der in Beispiel 3 beschriebenen Arbeitsweise wurde eine Glasflasche mit den folgenden Substanzen beschichtet :
1. 290 ml Cyclohexan
 2. 40 g Isopren
 3. 0,6 mMol $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$
 4. 0,2 mMol $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlBr}$
 5. 0,08 mMol Nd vers₃

- Die Reaktionszeit betrug 2 1/2 Stunden bei 60 °C. Die Aufarbeitung erfolgte wie in Beispiel 3 beschrieben. Es wurden 39,6 g (99 %) eines festen Polymeren isoliert.

Beispiele 5-9

- Entsprechend der in Beispiel 3 beschriebenen Arbeitsweise wurde eine Glasflasche in folgender Reihenfolge beschickt :

1. 290 ml Cyclohexan
2. Butadien
3. Komponente B
4. Komponente C
5. Komponente A.

In Beispiel 8 wurde als Komponente C das Umsetzungsprodukt von $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, gelöst in Cyclohexan, mit Brom eingesetzt.

- 10 für ein Gemisch von Elementen der Seltenen Erden der Zusammensetzung 72 % Neodym, 20 % Lanthan und 8 % Praseodym.

Die Aufarbeitung erfolgte wie in Beispiel 3 beschrieben. Die Polymerisationsbedingungen und die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

15

Tabelle 1

Beispiel	Butadien g	Komponente B mmol	Komponente C mmol	Komponente A mmol	Temperatur °C	Zeit Std.	Ausbeute %	cis-1,4 %
20	5	25,1 Al (C ₂ H ₅) ₃ 0,25	(C ₂ H ₅) ₃ Al ₂ Cl ₃ 0,05	Nd(vers) ₃ 0,05	60	2	87,3	96,9
25	6	25,0 Al (C ₂ H ₅) ₃ 0,15 (1-C ₄ H ₉) ₂ AlH 0,1	(C ₂ H ₅) ₃ Al ₂ Cl ₃ 0,06	Nd(vers) ₃ 0,05	60	2	69,6	98,6
30	7	32,2 Al (C ₂ H ₅) ₃ 0,35	(C ₂ H ₅) ₃ AlCl ₃ 0,035	Nd(vers) ₃ 0,035	60	2	93,0	94,6
35	8	27,5 Al (C ₂ H ₅) ₃ 0,27	Al (C ₂ H ₅) ₃ +Br ₂ 0,125	Nd(vers) ₃ 0,05	60	2	99,0	95,6
40	9	25,5 Al (C ₂ H ₅) ₃ 0,52	(C ₂ H ₅) ₃ Al ₂ Br ₃ 0,012	Di(vers) ₃ 0,015	60	2	96,8	92,4

Beispiel 10

45

Unter Anwendung der in Beispiel 3 beschriebenen Arbeitsweise wurden Butadien und Isopren copolymerisiert. Die Glasflasche wurde in folgender Reihenfolge beschickt :

- 50 1. 290 ml Cyclohexan
2. 19,6 g Isopren
3. 19,4 g Butadien
4. 0,45 mmol $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$
5. dem Umsetzungsprodukt von 0,15 mmol $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, gelöst in 2 ml Cyclohexan und 0,15 mmol Br_2
- 55 6. 0,06 mmol Neodymversäure.

Es wurde 2 1/2 Stunden bei 60 °C polymerisiert. Die Aufarbeitung erfolgte wie in Beispiel 3 beschrieben. Die Ausbeute betrug 83 %.

60

Ansprüche

1. Katalysator, bestehend aus :
 - 65 A. einem Carboxylat der Seltenen Erde der Formel



5

B. einem Aluminiumalkyl AlR_3^4 und/oder R_2^4AlH

C. einer weiteren Lewisäure,

10 wobei in den Formeln

M ein dreiwertiges Element der Seltenen Erden mit den Ordnungszahlen 57 bis 71,

R^1 , R^2 und R^3 gleich oder verschieden Alkylreste mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, wobei die Summe aller C-Atome in den Substituenten 6 bis 20 beträgt, und

R^4 einen Alkylrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen bedeuteten,

15 mit der Ausnahme eines Katalysators, der ein Umsetzungsprodukt der Komponente A der Formel 1, wobei die Summe aller C-Atome in den Substituenten 6 bis 19 beträgt, mit einer Teilmenge der Komponente B enthält, wenn B die Bedeutung Aluminium-Trialkyl hat.

2. Katalysator gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß M Lanthan, Cer, Praseodym oder Neodym darstellt.

20 3. Katalysator gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß M ein Gemisch von Elementen der Seltenen Erden, welches mindestens eines der Elemente Lanthan, Cer, Praseodym oder Neodym zu wenigstens 10 % enthält, darstellt

4. Katalysator gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß M ein Gemisch von Elementen der Seltenen Erden, welches Lanthan oder Neodym zu wenigstens 30 % enthält, darstellt.

25 5. Katalysator gemäß Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß R^4 Äthyl oder iso-Butyl darstellt.

6. Katalysator gemäß Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Lewisäure Diäthylaluminiumchlorid, Äthylaluminiumsesquichlorid, Äthylaluminiumdichlorid, Diäthylaluminiumbromid, Äthylaluminiumsesquibromid oder Äthylaluminiumbromid darstellt.

30 7. Katalysator gemäß Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Molverhältnis der Komponente A zur Komponente B 1 : 1 bis 1 : 100 beträgt.

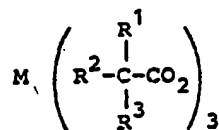
8. Katalysator gemäß Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Molverhältnis der Komponente C zur Komponente A von 0,4 : 1 bis 15 : 1 beträgt.

9. Verfahren zur Polymerisation von konjugierten Dien in homogener Lösung, dadurch gekennzeichnet, daß ein Katalysator gemäß Ansprüchen 1 bis 8 verwendet wird.

35 10. Verfahren zur Herstellung eines Katalysators gemäß Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man

a) ein Carboxylat der Seltenen Erden der Formel

40



45

b) ein Aluminiumalkyl AlR_3^4 und/oder R_2^4AlH

c) eine Lewisäure

in einem inerten organischen Lösungsmittel bei Temperaturen von -30 bis $80^\circ C$ in beliebiger Reihenfolge mischt.

50

Claims

55

1. A catalyst consisting of :

A. a rare earth carboxylate of the formula

60



65

B. an aluminium alkyl AlR_3^4 and/or R_2^4AlH and

C. a further Lewis acid,
wherein in the formulae

M denotes a trivalent rare earth element having an atomic number of from 57 to 71,

R¹, R² and R³ are identical or different and denote alkyl radicals with 1 to 10 carbon atoms, the sum
5 of all the C atoms in the substituents being from 6 to 20, and

R⁴ denotes an alkyl radical with 1 to 10 carbon atoms,

with the exception of a catalyst which contains a reaction product of component A of the formula 1,
wherein the sum of all the C atoms in the substituents is from 6 to 19, with a portion of component B,
when B has the meaning aluminium trialkyl.

10 2. A catalyst according to Claim 1, characterised in that M represents lanthanum, cerium,
praseodymium or neodymium.

3. A catalyst according to Claim 1, characterised in that M represents a mixture of rare earth elements
containing at least 10 % of at least one of the elements lanthanum, cerium, praseodymium or neodymium.

4. A catalyst according to Claim 1, characterised in that M represents a mixture of rare earth elements
15 containing at least 30 % of lanthanum or neodymium.

5. A catalyst according to Claims 1 to 4, characterised in that R⁴ represents ethyl or isobutyl.

6. A catalyst according to Claims 1 to 5, characterised in that the Lewis acid is diethyl aluminium
chloride, ethyl aluminium sesquichloride, ethyl aluminium dichloride, diethyl aluminium bromide, ethyl
aluminium sesquibromide or ethylaluminium bromide.

20 7. A catalyst according to Claims 1 to 6, characterised in that the molar ratio of component A to
component B is 1 : 1 to 1 : 100.

8. A catalyst according to Claims 1 to 7, characterised in that the molar ratio of component C to
component A is from 0.4 : 1 to 15 : 1.

9. A process for the polymerisation of conjugated dienes in homogeneous solution, characterised in
25 that a catalyst according to Claims 1 to 8 is used.

10. A process for the preparation of a catalyst according to claims 1 to 8, characterised in that
a) a rare earth carboxylate of the formula



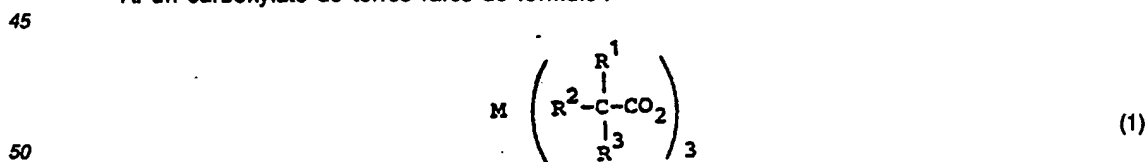
35 b) an aluminium alkyl AlR₃⁴ and/or R₂⁴AlH and
c) a Lewis acid

are mixed in any sequence in an inert organic solvent at temperatures of - 30 to 80 °C.

40 Revendications

1. Catalyseur comprenant :

A. un carboxylate de terres rares de formule :



B. un composé d'aluminium-alkyle AlR₃⁴ et/ou R₂⁴AlH,

C. un autre acide de Lewis,

55 M représente un élément trivalent de terres rares portant les numéros d'ordre 57 à 71,
R¹, R² et R³ sont identiques ou différents et représentent chacun un groupe alkyle contenant 1 à 10
atomes de carbone, la somme de tous les atomes de carbone des substituents étant de 6 à 20, et

R⁴ représente un groupe alkyle contenant 1 à 10 atomes de carbone,
à l'exception d'un catalyseur qui contient un produit réactionnel du composant A de formule 1, la somme
60 de tous les atomes de carbone des substituents étant de 6 à 19, avec une quantité partielle du composant
B, lorsque B représente un composé d'aluminium-trialkyle.

2. Catalyseur suivant la revendication 1, caractérisé en ce que M représente le lanthane, le cérium, le
praseodyme ou le néodyme.

3. Catalyseur suivant la revendication 1, caractérisé en ce que M représente un mélange d'éléments
65 de terres rares contenant au moins un élément choisi parmi le lanthane, le cérium, le praseodyme et le

néodyme à raison d'au moins 10 %.

4. Catalyseur suivant la revendication 1, caractérisé en ce que M représente un mélange d'éléments de terres rares contenant du lanthane ou du néodyme à raison d'au moins 30 %.

5. Catalyseur suivant les revendications 1 à 4, caractérisé en ce que R⁴ représente un groupe éthyle ou un groupe isobutyle.

6. Catalyseur suivant les revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'acide de Lewis est le chlorure de diéthylaluminium, le sesquichlorure d'éthylaluminium, le dichlorure d'éthylaluminium, le bromure de diéthylaluminium, le sesquibromure d'éthylaluminium ou le bromure d'éthyl-aluminium.

7. Catalyseur suivant les revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le rapport molaire du composant A vis-à-vis du composant B est de 1 : 1 à 1 : 100.

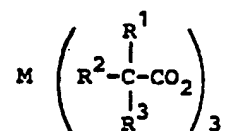
8. Catalyseur suivant les revendications 1 à 7, caractérisé en ce que le rapport molaire entre le composant C et le composant A est de 0,4 : 1 à 15 : 1.

9. Procédé de polymérisation de diènes conjugués en solution homogène, caractérisé en ce qu'on utilise un catalyseur suivant les revendications 1 à 8.

10. Procédé de préparation d'un catalyseur suivant les revendications 1 à 8, caractérisé en ce qu'on mélange :

a) un carboxylate de terres rares de formule

20



25

b) un composé d'aluminium-alkyle AlR₃⁴ et/ou R₂⁴AlH

c) un acide de Lewis

dans un solvant organique inerte à des températures comprises entre - 30 et + 80 °C dans n'importe quel ordre.

30

35

40

45

50

55

60

65